

北茨城産蛙目粘土による耐熱陶器の開発

常世田 茂* 吉田 博和** 藤島匠***

1. はじめに

本県の県北地域より産出される蛙目粘土は耐火度が高く埋蔵量も豊富であることから、これを活用した耐熱性陶器を H16～H17 年の研究により開発した。既存の市販釉などを厚く施釉するとシバリング（素地より釉薬の熱膨張が小さいときに応力歪により器物が破壊する現象）が発生する報告があった為、今年度は素地に適合する釉薬の研究を行った。



図1 シバリングにより割れた試験体

2. 目的

- (1) 素地の熱膨張係数に近い平均熱膨張率 $0.5 \sim 0.8 \times 10^{-6}$ （室温～600℃）の特性を持つ低熱膨張性釉薬を開発する。
本報告では $\times 10^{-6}$ （室温～600℃）を省略する。
- (2) 透明に近い基礎釉を得る。
- (3) 炭酸バリウム等有害な原料は使用しない。
- (4) シンプルな配合，材料の使用で釉の沈殿・固化等が少なく使い易い性質，コスト安定性を持つこと。
- (5) 急過熱・冷却を繰返す耐久試験による実施検証。

3. 実験方法

3.1 使用素地

使用する耐熱性素地は北茨城蛙目粘土 40%，笠間単味土 20%，ビキタ産ペタライト（#52）40%を配合したものである。素地の平均熱膨張率は 1.51 である。

表1 使用素地の元素組成

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Li ₂ O	lg.loss
70.23	19.07	2.19	0.18	0.07	1.18	0.33	1.84	4.90

3.2 焼成・熱膨張測定方法

試験体は電気炉による酸化焼成（1250℃）で昇温 100℃/1hr，1 時間保持である。

焼成体の熱膨張及び熱膨張係数は，焼成体を約 5mm×5mm×10mm に切断し，島津製作所製 TMA-50H を用い室温～600℃間を測定した。

3.3 耐久試験方法

一般的な熱衝撃試験としては JIS S2400 による水中冷却試験があるが，当所では実際の使用において想定される「空炊き試験」方法を行った。これはサーモグラフを使い，試験体を加熱し内部温度で約 400℃・外底部約 540℃に達した後，水温 10±3℃の水道水 1000cc を内部に充填させ冷却ストレスを与える。100℃の乾燥

機で重量による乾燥確認後，再度試験を繰り返した。

4. 結果及び考察

4.1 低熱膨張釉薬

4.1.1 三角座標による試験

目的を満たす条件を考えると，ペタライト・媒熔材・粘土分による配合が考えられる。そこで媒熔材にネズミ石灰・合成土灰を用い，粘土分には蛙目粘土を使用し三角座標による試験を行った。（図 2）

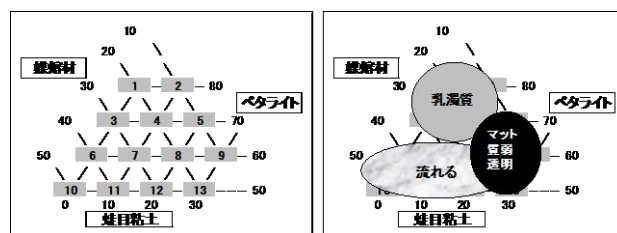


図2 三角座標による試験と結果

ネズミ石灰も合成土灰も同様の結果が得られた。ペタライトの多い領域では失透が強く，媒熔材が多い領域では釉の流が大きく適さないことが解った。粘土分が多い領域では弱透明になったが，30%では黄みがかかった。結果として 5 番（ペタライト 70，媒熔材 10，蛙目粘土 20）が最良となった。熱膨張係数は石灰では -0.53，土灰が -0.29 であった。

4.1.2 媒熔材比較試験（重量比較）

媒熔材（R0 成分）による熱膨張係数を比較するためにネズミ石灰・合成土灰・ドロマイト・マグネサイト・ストロンチウム・亜鉛華を比較した。

●A グループ（三角座標 2 番）

ペタライト 80，媒熔材 10，蛙目粘土 10

●B グループ（三角座標 5 番）

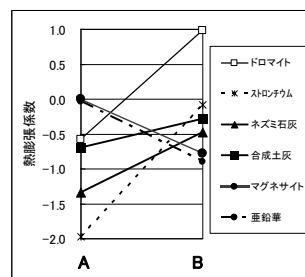


図3 媒熔材別熱膨張係数の変化

A グループに対し B グループでは全体的に熱膨張係数が上がる傾向であったが，マグネサイトと亜鉛華は逆に下がった。

B グループのドロマイト・ストロンチウムは，ほぼ目標値だが変化が大きい。ネズミ石灰・合成土灰は目標値を下回るものの安定性が高く，媒熔材としてネズミ石灰・合成土灰が適していることが解った。

4. 1. 3 媒熔材比較試験（モル比較）

試験 4. 1. 2 では重量%による配合であるためモル値は一定ではない。このため表 3 のように 0. 44 モルを固定してネズミ石灰・合成土灰・ドロマイト・マグネサイト・ストロンチウム・亜鉛華への置換を行った。なお合成土灰では 0. 33CaO 0. 11MgO, ドロマイトでは 0. 24CaO 0. 2MgO であった。結果は図 3 の通り。

表2 比較試験のゼーゲル式

Li ₂ O	KNaO	x	Al ₂ O ₃	SiO ₂
0.41	0.15	0.44	1	6

試験 4.1.2 の結果と同様にドロマイト・ストロンチウムは変化が大きい。ネズミ石灰・合成土灰はやはり安定性が高く、媒熔材として適していることが解った。各媒熔材別の線熱膨張率は図 4 の通り。

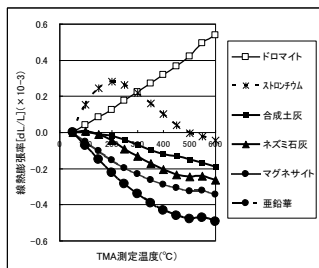


図4 線熱膨張率の変化

4. 1. 4 Si-A l 比による性状試験

安定性の高い合成土灰を媒熔材として用い、シリカ・アルミナ比による釉薬性状と熱膨張特性の相関性について表 3・4 による試験を行った。

表3 ゼーゲル式

0.53	Li ₂ O
0.03	KNaO
0.33	CaO
0.11	MgO
0.75~1.0	Al ₂ O ₃
5.5~6.5	SiO ₂

表4 配合表

Al ₂ O ₃	16	17	18
1.00	16	17	18
0.95	13	14	15
0.90	10	11	12
0.85	7	8	9
0.80	4	5	6
0.75	1	2	3
	5.50	6.00	6.50
	SiO ₂		

結果として-0.75~-1.81 の間であったが必ずしも規則性はなく、原因として規則性が無いのか、試験体の状態によるのかがはっきりせず、シリカ・アルミナ比と熱膨張特性の相関性については解明できなかった。

4. 1. 5 R2O 成分置換試験

これまでの試験では目標とする平均熱膨張係数を下回る結果が多く、β-Spodumene 固溶体 (Li_{0.6}Al_{0.6}Si_{2.4}O₆ (Li₂O Al₂O₃ 8SiO₂)) が過多であることが予想される。このためペタライトの一部を福島長石に置換することで熱膨張係数を目標値に近づける試験を行った。

表5 R2O 成分置換試験のゼーゲル式

Li ₂ O	KNaO	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂
0.59		0.31	0.1	0.88	5.8

表6 Li2O から KNaO の比率

	1	2	3	4	5	6	7	8
Li ₂ O	0.57	0.52	0.47	0.42	0.37	0.32	0.27	0.22
KNaO	0.02	0.07	0.12	0.17	0.22	0.27	0.32	0.37

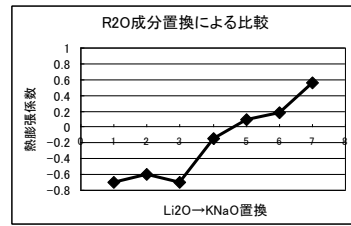


図5 Li2O から KNaO への置換試験結果

ペタライトの一部を長石に置き換えることで熱膨張係数が上昇することが解った。(図 5) 8 番については試験体に貫入が入り試験片を作成できなかった。

4. 1. 6 基礎釉試験

これまでの試験の結果から、目標とする熱膨張係数に適合する基礎釉を得るための試験を行った。試験ではペタライトを少しずつ長石に置換するとともに、アルミナを 1, シリカを 6 とやや多めで固定し媒熔材にはこれまでの結果から合成土灰を用いた。(表 7)

表7 基礎釉配合表

	基1	基2	基3	基4
Li ₂ O	0.5	0.47	0.44	0.41
KNaO	0.06	0.09	0.12	0.15
CaO	0.33	0.33	0.33	0.33
MgO	0.11	0.11	0.11	0.11
Al ₂ O ₃	1	1	1	1
SiO ₂	6	6	6	6
ペタライト	65.7	61.6	57.5	53.4
福島長石	3.5	6.7	9.8	13.0
合成土灰	9.8	9.7	9.7	9.6
蛭目粘土	18.6	18.8	19.1	19.3
珪石	2.4	3.2	4.0	4.7
熱膨張係数	-1.10	-0.42	-0.06	0.57

この結果 4 番目の基礎釉が目標値に達することが解った。1200℃から 1280℃までの素地と釉薬の平均熱膨張係数の性状を図6に示した。

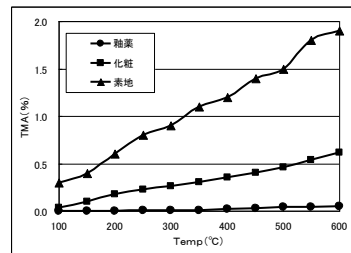


図6 素地・化粧・基礎釉の TMA

4. 2 耐久試験

施釉した内径 21cm の 7 号鍋を試験体として使用し、試験条件 3. 3 により耐久試験を 100 回繰り返した。釉層の貫入・剥離、素地の割れ、切れ、ひび、欠けなどの欠点を確認したが異常は見つからなかった。

5. まとめ

いばらき耐熱素地は地元企業の意向により既存の生産設備と併用できるように 1250℃で開発を行い、未解決であった釉薬について素地との相性のよい配合を確認した。主原料であるペタライトの一部を長石に置き換え、媒熔材としてはネズミ石灰又は合成土灰が優れていることがわかった。アルミナとシリカはやや多めであるが薄掛けにすれば透明に近い質感を得ることが可能である。